XIX. SITZUNG VOM 13. JULI 1871.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

„Über die Entstehung und Eigenschaften der Monochlorcitramalsäure", vom Herrn Prof. Dr. J. Gottlieb in Graz.

„Über die Energiedifferenz des phosphorsauren Natrons bei verschiedenem Gehalte an Krystallwasser", von dem c. M. Herrn Prof. Dr. L. Pfaundler in Innsbruck.

„Der anatomische Bau der Tasthaare", vom Herrn *Med. stud.* M. J. Dietl, Assistenten am physiologischen Institute der Universität zu Innsbruck.

Herr Custos Dr. A. Schrauf übersendet eine für den „Anzeiger" bestimmte Notiz über die Chondrodit-Krystalle von Nyakopperberget in Schweden.

Herr Director Dr. J. Stefan überreicht eine Abhandlung: „Über die Gesetze der elektrodynamischen Induction".

Herr Prof. Dr. H. Hlasiwetz legt „Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck" vor, und zwar: 11. „Über Disulfobenzoësäure und eine neue Dioxybenzoësäure", von den Herren L. Barth und K. Senhofer. 12. „Über Bimethyl- und Biäthylprotokatechusäure", vom Herrn Rud. Koelle. 13. „Über die Umwandlung der Oxybenzoësäure in Protocatechusäure und die Constitution der letzteren", vom Herrn L. Barth.

Herr Prof. Hlasiwetz überreicht ferner den ersten Theil einer, von ihm in Gemeinschaft mit Herrn J. Habermann ausgeführten grösseren Untersuchung über die Proteïnstoffe.

Herr Dr. S. Schenk überreicht eine Abhandlung: „Über die erste Anlage der Allantois", vom Herrn Dr. Peter v. Dobrynin aus St. Petersburg.

An Druckschriften wurden vorgelegt:

American Journal of Science and Arts. Second Series. Vol. L. Nrs. 148—150. 1870. Third Series. Vol. I. Nrs. 1—6. 1871. New Haven; 8°.

Annalen der k. Sternwarte bei München. XVIII. Band, nebst XI. Supplementband. München, 1871; 8°.

Apotheker-Verein, allgem. österr.: Zeitschrift. 9. Jahrgang, Nr. 20. Wien, 1871; 8°.

Beobachtungen, Schweizerische Meteorologische. März, April, Mai 1870. Zürich; 4°.

Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences. Tome LXXII, Nrs. 9, 13—22. Paris, 1871; 4°.

Gesellschaft, österr., für Meteorologie: Zeitschrift. VI. Band, Nr. 13. Wien, 1871; 4°.

Landbote, Der steirische. 4. Jahrgang, Nr. 14. Graz, 1871; 4°.

Lotos. XXI. Jahrgang. Juni 1871. Prag; 8°.

Mittheilungen des k. k. technischen und administrativen Militär-Comité. Jahrgang 1871, 7. Heft. Wien; 8°.

Nature. Nr. 88, Vol. IV. London, 1871; 4°.

Osservatorio dell' R. Collegio Carlo Alberto in Moncalieri, Vol. V. Nr. 10. Torino, 1871; 4°.

Peabody Institute: IVth Annual Report. Baltimore, 1871; 8°.

Sella, Quintino, Sulle condizioni dell' industria mineraria nell' isola di Sardegna. Relazione alla commissione parlamentare d'inchiesta. Firenze, 1871; 4° & Querfolio.

Wiener Mediz. Wochenschrift. XXI. Jahrgang, Nr. 27. Wien 1871; 4°.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.

11. Über Disulfobenzoësäure und eine neue Dioxybenzoësäure.

Von **L. Barth** und **C. Senhofer.**

Aus der Benzoësäure hatte man bisher nur eine Monosulfosäure dargestellt. Mehrere Gründe liessen es uns interessant erscheinen, die Gruppe SHO_3 zweimal in das Molekül der Benzoësäure einzuführen. Nach mehrfachen vergeblichen Versuchen ist uns dies gelungen und zwar fanden wir in der wasserfreien Phosphorsäure ein Mittel diesen Zweck zu erreichen, wenn man sie mit Vitriolöl, besser noch mit den zum Theil krystallisirenden erstübergehenden Antheilen, die bei der Destillation des Vitriolöls erhalten werden, gemischt unter erhöhtem Drucke auf Benzoësäure wirken lässt.

Das Verfahren, dessen wir uns zur Darstellung der Disulfobenzoësäure bedienten, ist kurz folgendes.

Etwa 10 Grm. Benzoësäure wurden mit circa 20 Grm. Vitriolöl erwärmt, nach dem Erkalten mit etwa 15 Grm. wasserfreier Phosphorsäure und 15—20 Grm. des oben erwähnten breiigen Destillats aus Vitriolöl in starke Glasröhren eingeschlossen und im Luftbade durch 3—4 Stunden auf 250° erhitzt. Nach dem Auskühlen zeigte sich in den Röhren beim Öffnen nur ein geringer Druck und war der Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar. Die Masse in den Röhren war homogen, braungefärbt und dickflüssig. Sie wurde in Wasser gegossen und die wässrige Lösung mit Baryumcarbonat erhitzt. Vom kohlensauern und schwefelsauern Baryt filtrirt, zeigte das eingeengte Filtrat nach dem Versetzen mit Salzsäure bald krystallinische Ausscheidungen

eines Barytsalzes, die unter dem Mikroskope als büschelförmig vereinigte Nadeln erschienen[1]. Die darüber stehende Lösung schied beim Eindampfen noch mehrmals dasselbe Salz aus, schliesslich bleibt in den Mutterlaugen Chlorbaryum.

Das Salz entspricht lufttrocken der Formel

$$(C_7H_4S_2BaO_8+2H_2O) = \left(C_6H_3\begin{cases}COOH \\ S\ \ O_3 \\ \quad Ba \\ S\ \ O_3\end{cases}+2H_2O\right).$$

Es verlor bei 160° getrocknet 7·84 Proc. Wasser. Für obige Formel berechnen sich 7·94 Proc.

Das getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Percentgehalte:

	Gefunden	Berechnet
C.	19·8	20·1
H.	1·3	0·9
Ba.	32·5—32·8	32·9
S	15·4	15·3
O.	—	30·7.

Zur Darstellung der freien Säure, sowie der übrigen Salze, wurde aus dem sauern Barytsalze zuerst durch Kochen mit Baryumcarbonat das neutrale Barytzalz dargestellt. Dieses krystallisirt in kleinen, gut ausgebildeten Prismen, hat lufttrocken die Formel $(2(C_7H_3S_2O_8)Ba_3+7H_2O)$. Es verliert sein Krystallwasser bei 160°

	Gefunden	Berechnet
H_2O	—11·3	11·5.

Das lufttockene Salz enthielt:

	Gefunden	Berechnet
Ba..	41·5—41·6	42·4.

Fällt man die Lösung des neutralen Barytsalzes durch ammoniakalische Bleizuckerlösung, so erhält man einen voluminösen

---

[1] Es ist vortheilhaft, durch Salzsäurezugabe ein saures Salz zu erzeugen, das sich durch seine Schwerlöslichkeit sehr gut zur Reindarstellung der Säure verwenden lässt.

weissen Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die freie Säure liefert. Da aber das Bleisalz nicht unlöslich in Wasser ist, erscheint es vortheilhafter, das Barytsalz durch Schwefelsäure genau zu zersetzen, vom schwefelsauern Baryt zu filtriren und das Filtrat einzudampfen. Man erhält nach dem Verjagen des Wassers eine weisse krystallinische Masse, die noch aschenhältig war und deshalb in absolutem Alkohol aufgenommen wurde, wobei ein geringer Rückstand ungelöst hinterblieb. Der Alkohol wurde verjagt, die zurückgebliebene Säure in Wasser aufgenommen und im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen.

Man erhielt eine äusserst hygroskopische weisse Krystallmasse, die unter dem Mikroskope nadelförmige Prismen zeigt [1]. Der Wassergehalt der Säure lässt sich nicht bestimmen. Bei 130° getrocknet, wobei sie schon anfängt bräunlich zu werden, hält sie noch ein Molekül Wasser zurück. Die Analyse ergab:

	Gefunden	$C_6H_3\begin{cases}COOH\\SHO_3\\SHO_3\end{cases}+H_2O$
C.	27·8	28·0
H.	3·2	2·7
S.	21·5	21·3.

Bei 140° getrocknet wird die Substanz ganz braun und entspricht dann annähernd der Formel

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\SHO_3\\SHO_3\end{cases}$$

	Gefunden	Berechnet
C.	29·2	29·8
H...	2·9	2·1
S..	—	22·7.

[1] Diese freie Sulfosäure wird manchmal in zolllangen platten Nadeln erhalten, wenn man den Inhalt der Röhren, in denen sie ursprünglich dargestellt wurde, mit wenig Wasser vermischt in offenen Gefässen längere Zeit stehen lässt. Von der Schwefelsäure durch Pressen möglichst befreit, ist sie ebenso zerfliesslich, wie die aus dem Barytsalz dargestellte Säure.

Kupfersalz. Kocht man die wässerige Lösung der freien Säure mit Kupferhydroxyd, filtrirt und dampft ein, so erhält man eine krystallinische aus mikroskopischen, feinen Nädelchen bestehende Masse, hellgrün gefärbt, in Wasser leicht löslich. Das Salz hat lufttrocken die Formel

$$2(C_7H_3S_2O_8)Cu_3+8\tfrac{1}{2}H_2O$$

und verliert sein Krystallwasser bei 130°

	Gefunden	Berechnet
H_2O . .	16·9	16·98.

Die getrocknete Substanz enthielt:

	Gefunden	Berechnet
Cu.	25·6	25·4.

Silbersalz. Es wird dargestellt, indem man die freie Säure in Ammoniak löst, den Ueberschuss des Ammoniaks im Wasserbade verjagt und die so entstandene Lösung des neutralen Ammonsalzes mit Fluorsilber fällt.

Weisser krystallinischer Niederschlag, vom Lichte nicht schnell geschwärzt. Er hat lufttrocken die Formel

$$C_7H_3Ag_3S_2O_8+2H_2O$$

und verliert sein Krystallwasser bei 130°

	Gefunden	Berechnet
H_2O .	5·6	5·6.

Die bei 130° getrocknete Substanz enthielt:

	Gefunden	Berechnet
Ag.	53·65	53·73.

Cadmiumsalz. Erhalten durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Cadmium, Filtriren und Einengen des Filtrats, stellt eine sehr lösliche weisse krystallinische Masse dar, deren Cadmiumgehalt etwas kleiner, als dem neutralen Salze entspricht, gefunden wurde, wahrscheinlich wegen geringer Beimischung von etwas saurem Salze.

Natronsalz. Durch sorgfältiges Neutralisiren der freien Säure mit Soda. Grosse dicke wohlausgebildete Prismen, sehr löslich in Wasser.

Kalisalz. Wie das Natronsalz dargestellt. Farblose, feine, weiche Nadeln, die lufttrocken der Formel

$$C_7H_3K_3S_2O_8 + 1\tfrac{1}{2}H_2O$$

entsprechen. Sie verlieren ihr Krystallwasser bei 130°

	Gefunden	Berechnet
H_2O.	6·7	6·4.

Die trockene Substanz enthielt

	Gefunden	Berechnet
K..	28·9	29·5.

Erhitzt man das Kalisalz der eben beschriebenen Sulfosäure mit überschüssigem Kalihydrat, so färbt sich die Masse röthlich, dann bei stärkerem Erhitzen grünlich, endlich wieder röthlich, es tritt Wasserstoff-Entwicklung ein und in diesem Stadium unterbricht man den Process. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure entweichen Ströme von schwefliger Säure, und Äther nimmt aus der sauren Flüssigkeit eine neure Säure auf, die nach den Abdestilliren des Lösungsmittels in dicken Krusten hinterbleibt und nach mehrmaligem Umkrystallisiren zolllange massive Prismen, oder lange dünne, concentrisch gruppirte Nadeln zeigt, die in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich sind, sich auch sehr leicht in Alkohol und Äther auflösen. Die neue Säure, von der man fast genau die von der Theorie verlangte Menge erhält, hat die Formel der Protokatechusäure, unterscheidet sich aber scharf von dieser durch ihre Krystallform, den Krystallwassergehalt, den Mangel einer Farbenreaction mit Eisenchlorid, und dadurch, dass sie von Bleizuckerlösung nicht gefällt wird. Ihr Geschmack ist rein sauer. Sie schmilzt erst oberhalb 220°, doch ist ihr Schmelzpunkt nicht genau zu bestimmen. Dabei sublimirt ein Theil, ein Theil zersetzt sich. Wir nennen diese neue Säure **Dioxybenzoësäure** [1]. Eine charakteristische Reaction zeigt sie gegen Schwefelsäure. Erwärmt man eine Probe mit

[1] In einer frühern Abhandlung hat der Eine von uns die aus Sulfoxybenzoësäure entstehende Säure Dioxybenzoësäure genannt. Damit war damals nur eine generelle Bezeichnung gemeint. Da sich die damals erhaltene Dioxysäure als identisch mit Protokatechusäure erwies, so blieb für dieselbe selbstverständlich der ältere Name.

concentrirter Schwefelsäure, so löst sie sich mit tief rother Farbe darin auf und auf Wasserzusatz fällt ein schön grünes, undeutlich krystallinisches Pulver heraus. Wir werden später noch auf dieses Product zurückkommen.

Die Säure krystallisirt mit Krystallwasser und zwar entspricht sie lufttrocken der Formel

$$C_7H_6O_4 + 1\tfrac{1}{2} H_2O$$

Bei 100—105° getrocknet ergab sie

	Berechnet	Gefunden
H_2O....	14·9	15·1—14·8.

Beim längern Liegen an trockener Luft verliert sie übrigens leicht einen Theil ihres Krystallwassers.

Die getrocknete Säure gab bei der Verbrennung:

	$C_7H_6O_4$	Gefunden
C....	54·5	54·7—54·6—54·6
H..	3·9	4·1— 3·9— 4·1.

Zur Controle der obigen Formel wurden folgende Salze dargestellt und analysirt.

Silbersalz. Man sättigt die freie Säure mit Ammoniak, verdunstet den etwaigen Ueberschuss des Ammoniaks und fällt mit Silbernitrat. Es fällt ein weisser krystallinischer Niederschlag heraus, der am Lichte dunkel wird und unter dem Mikroskope kleine Täfelchen zeigt. In Wasser ist er nicht unlöslich, das lufttrockene Salz entspricht der Formel

$$C_7H_5AgO_4 + H_2O.$$

Es verliert bei 105° getrocknet sein Krystallwasser

	Berechnet	Gefunden
H_2O....	6·5	6·6—6·8,

das trockene Salz gab analysirt folgende Zahlen:

	$C_7H_5AgO_4$	Gefunden
C.	32·2	32·2
H.	1·9	1·9
Ag...	41·4	41·4—41·4.

Kupfersalz. Vermischt man die concentrirte wässrige Lösung des Ammoniaksalzes mit Kupfervitriollösung, so nimmt die

Flüssigkeit eine grünliche Farbe an und bald beginnt eine Ausscheidung von kleinen, unter sich verwachsenen blaugrünen Nädelchen, die in Wasser ziemlich löslich sind.

Das lufttrockene Salz enthält 6½ Moleküle Krystallwasser, das bei 105° entweicht.

$(C_{14}H_{10}CuO_8+6\frac{1}{2}H_2O)$		Gefunden
H_2O . . .	24·1	24·2,

das wasserfreie Salz enthielt:

$C_{14}H_{10}CuO_8$		Gefunden
Cu. . . .	17·18	17·04.

Cadmiumsalz. Die freie Säure, mit kohlensaurem Cadmium abgesättigt, lässt beim Concentriren farblose, mikroskopische, verfilzte Nadeln anschiessen, die beim Umkrystallisiren deutlicher, etwa 1—2‴ lang werden. Das lufttrockene Salz enthält 4½ Moleküle Krystallwasser, die bei 105° entweichen.

$C_{14}H_{10}CdO_8+4\frac{1}{2}H_2O$		Gefunden
H_2O . . .	16·2	16·4.

Das getrocknete Salz zeigt einen Cadmiumgehalt:

$C_{14}H_{10}CdO_8$		Gefunden
Cd. . . .	26·8	26·1.

Barytsalz. Durch Sättigen der freien Säure mit Baryumcarbonat erhalten, stellt warzige Aggregate dar, die unter dem Mikroskope die Formen von wahrscheinlich quadratischen Pyramiden zeigen. Es krystallisirt mit 4 Molekülen Krystallwasser, das bei 110° noch nicht vollständig entweicht.

$C_{14}H_{10}BaO_8+4H_2O$		Gefunden
$3H_2O$ . . .	10·5	11·1.

Eine Barytbestimmung des so getrockneten Salzes ergab:

$C_{14}H_{10}BaO_8+H_2O$		Gefunden
Ba. . . .	29·7	9·4.

Das Salz war bei der angeführten Temperatur schon etwas bräunlich geworden, daher ein weiteres Trocknen nicht zulässig erschien.

Natronsalz. Durch sorgfältiges Neutralisiren der freien Säure mit Soda, erhält man dasselbe nach dem Concentriren der wässrigen Lösung in hübschen büschelförmig vereinigten Nadeln.

Lufttrocken entspricht es der Formel

$$C_7H_5NaO_4+2\frac{1}{2}H_2O$$

das Krystallwasser entweicht bei 105°

	Berechnet	Gefunden
H_2O...	20·36	20·39.

Eine Natronbestimmung des getrockneten Salzes ergab:

	$C_7H_5NaO_4$	Gefunden
Na....	13·07	13·39.

Ammoniaksalz. Durch Sättigen der freien Säure mit Ammoniak erhalten, krystallisirt in hübschen farblosen Nadeln. Es ist sehr löslich in Wasser.

Äthyläther. Löst man die freie Säure in Alkohol, leitet dann Salzsäuregas ein bis zur Sättigung und verdampft den Alkohol, so erhält man einen Syrup, der in Wasser gelöst alsbald in schönen, langen, glasglänzenden verwachsenen Prismen krystallisirt. Er schmilzt schon unter 100° und bleibt nach dem Auskühlen noch lange amorph, durchsichtig. Die Analyse ergab:

	$C_7H_5(C_2H_5)O_4$	Gefunden
C...	59·3	59·2
H...	5·5	5·4.

Basische Salze auf dem früher von dem Einen von uns bei der Protokatechusäure mit Erfolg eingeschlagenen Wege zu erzeugen gelang nicht.

Bromdioxybenzoësäure. Verreibt man die feine Säure mit überschüssigem Brom, so wird die Masse halbflüssig, es entweichen Ströme von Bromwasserstoff, und nach dem Verjagen des Brom im Wasserbade hinterbleibt eine gelblich gefärbte feste krystallinische Masse, die sich in heissem Wasser leicht löst und nach dem Umkrystallisiren in prachtvollen grossen, tafelförmigen Krystallen erscheint. Die Substanz krystallisirt ohne Krystallwasser, schmilzt bei 183° und ist in wesentlichen ein dreifach gebromtes Product. Eine Brombestimmung ergab:

	$C_7H_3Br_3O_4$	Gefunden
Br.	61·4	60·9.

Neben diesem Körper wird in geringer Menge immer eine weniger gebromte Säure erzeugt, die mit der erst krystallisirenden vermischt in den Mutterlaugen bleibt und wohl nur beim Arbeiten mit grossen Quantitäten rein erhalten werden kann. Der etwas zu niedrig gefundene Bromgehalt des analysirten Productes mag wohl auch von einer geringen Verunreinigung desselben mit dieser weniger gebromten Substanz herrühren.

Die Bildung einer neuen Säure aus Disulfobenzoësäure, ist deshalb von besonderem Interesse, weil die Wahrscheinlichkeit dagegen zu sprechen schien. Benzoësäure mit Vitriolöl oder wasserfreier Schwefelsäure allein behandelt, erzeugt vorzugsweise eine Monosulfosäure, in der die Stellung 1·3 angenommen werden muss, daneben nach Remsen auch in geringer Menge eine Sulfosäure 1·4. Man sollte nun glauben, dass wenn beide Schwefelsäurereste gleichzeitig eintreten, das Product 1·3·4 sein werde. Dem ist nun nicht so, da sonst aus Disulfobenzoësäure Protokatechusäure entstehen müsste. Zwei gleichzeitig eintretende Schwefelsäurereste lagern sich also anders als die Bildung der Monosulfosäuren 1·3 und 1·4 es erwarten liess und anders, als wenn sie nach einander eingeführt und der zuerst vorhandene früher durch Hydroxyl ersetzt war.

Um Aufschluss über die Stellung der Hydroxyle in der neuen Säure und damit auch über die Stellung der zwei Schwefelsäurereste in der Disulfobenzoësäure zu erhalten, wurde Dioxybenzoësäure für sich destillirt. Zuerst ging etwas Wasser fort. Dann folgte in geringen Mengen ein krystallinisches gelbgefärbtes Destillat, während sich ein scharf kratzender Geruch entwickelte. Die bei weitem grösste Menge der Substanz verkohlte in der Retorte. Das Destillat hält noch etwas unzersetzt sublimirte Dioxysäure zurück. Man behandelt mehrmals mit siedendem Wasser, das die Beimengungen löst, während der gelbe Körper im Rückstande bleibt. Dieser wird in Alkohol aufgenommen und gibt nach dem Verjagen desselben eine gelbe Masse, die unter

dem Mikroskope hübsche, grösstentheils gekreuzte Prismen von gelber Farbe zeigt. Die Substanz krystallisirt ohne Krystallwasser, schmilzt noch nicht bei 320°, sondern wird dabei nur dunkler. Sie löst sich in Schwefelsäure und Alkalien mit rother Farbe, und wird aus ersterer Lösung durch Wasser in grünlichgelben Flocken gefällt. Von Wasser wird sie nur spurenweise aufgenommen, auch von Alkohol nur sehr schwierig gelöst.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen erlauben uns noch nicht, seine Formel mit einiger Sicherheit zu geben. Jedenfalls scheint er ein complexeres Molekül, als die Säure woraus er entsteht, zu besitzen und unter Wasseraustritt daraus sich zu bilden. Kohlensäure konnte als Spaltungsproduct bei der Destillation nicht nachgewiesen werden.

Die Ausbeute ist äusserst gering und wir müssen, um uns nur einigermassen Untersuchungsmateriale zu verschaffen, sehr grosse Quantitäten Dioxybenzoësäure in Arbeit nehmen.

Jedenfalls scheint es bemerkenswerth, dass die Dioxybenzoësäure bei der Destillation sich nicht in der gewöhnlichen Weise unter Kohlensäureabspaltung und Bildung eines Bihydroxylbenzols zersetzt.

Destillirt man sie mit Kalk, so bildet sich der gelbe Körper oft nur spurenweise, der Retorteninhalt verkohlt gänzlich.

Endlich haben wir noch versucht, die Säure durch Einschliessen mit concentrirter Salzsäure in Röhren und Erhitzen in der gewünschten Weise zu zerlegen. Unter 200° scheint gar keine Einwirkung stattzufinden. Zwischen 200° und 300° färbt sich die Lösung bräunlich und es scheidet sich wenig einer kohligen Masse ab. Beim Öffnen der Röhren ist kein Druck bemerkbar und die Flüssigkeit enthält neben unzersetzter Säure den gelben Körper, der auch durch Destillation derselben für sich gewonnen wurde.

Über 300° erhitzt, explodirten auch die stärksten Röhren.

Einen andern Versuch, die Constitution unserer Säure aufzuklären, machten wir, indem wir das Kalisalz der Disulfobenzoësäure mit ameisensaurem Kali verschmolzen. Wir hofften dadurch zu einer der bekannten Tricarbonsäuren des Benzols zu gelangen. Der Verlauf des Processes war ganz ähnlich, wie ihn V. Meyer, der Entdecker dieser interessanten Reaction, bei der Monosulfo-

benzoësäure beschreibt. Äther nahm aus der angesäuerten Schmelze einen Körper auf, der nach dem Reinigen und Umkrystallisiren als Isophthalsäure mit allen den Eigenschaften erkannt wurde, die Meyer an seiner synthetisch dargestellten Isophthalsäure beschreibt. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag über 300° Bei der Analyse gab sie folgende Zahlen:

	$C_8H_6O_4$	Gefunden
C..	57·8	57·3
H....	3·6	3·8.

Der Process verlief also so, dass nur ein Ameisensäurerest statt SHO_3 eintrat, während die zweite SHO_3-Gruppe einfach durch Wasserstoff ersetzt wurde.

Jedenfalls beweist der Versuch, dass die Carboxylgruppe zu einem Schwefelsäurerest in der Disulfosäure, respective zu einem Hydroxyl in der Dioxysäure die Stellung 1·3 einnimmt.

Wir werden den Versuch jedenfalls noch mit grössern Mengen Substanz und unter etwas abgeänderten Bedingungen wiederholen.

Wir haben früher einer charakteristischen Reaction der Dioxybenzoësäure Erwähnung gethan, die sie beim Erhitzen mit Schwefelsäure und nachherigem Verdünnen der Lösung mit Wasser zeigt. Der grüne krystallinische Körper, der dabei erhalten wird, ist nach dem Auswaschen schwefelfrei, er löst sich in Schwefelsäure und Alkalien mit rother Farbe, Wasser fällt ihn aus der schwefelsauren Lösung als ein hellgrünes Pulver. In Wasser löst er sich fast gar nicht, in Alkohol sehr schwierig auf. Die alkoholische Lösung, eingeengt und mit Wasser versetzt, scheidet ihn in hellgrünen Flocken ab, die nach dem Trocknen im Wasserbade fast gelb erscheinen. Er schmilzt noch nicht bei 320°. Aus diesem ganzen Verhalten lässt sich schliessen, dass er mit dem gelben Körper, der durch trockene Destillation aus Dioxybenzoësäure entsteht, höchst wahrscheinlich identisch ist. Er zeigt auch unter dem Mikroskope ganz ähnliche Krystallform. Die Farbenverschiedenheit beider Körper, die anfangs so deutlich hervortritt, verschwindet beim weitern Reinigen immer

mehr und scheint uns kein genügender Grund, die Identität derselben auszuschliessen.

Auch für diese Verbindung können wir nach unsern bisherigen Analysen eine bestimmte Formel nicht aufstellen, und behalten uns vor, in einer späteren Abhandlung darauf zurückzukommen.

Die Mutterlaugen, aus denen schon mehrere Partien Dioxybenzoësäure auskrystallisirt waren, gaben, wenn ihre Quantität schon sehr gering geworden war, keine einheitliche Krystallisation mehr. Vorwiegend ist noch immer Dioxybenzoësäure, doch sind auch sehr geringe Mengen eines durch Bleizucker fällbaren Körpers mit rother Eisenreaction (siehe folgende Abhandlung) darin enthalten, ausserdem ein in concentrisch vereinigten Nädelchen krystallisirter Körper, der wie es scheint keine Färbung mit Eisenchlorid erzeugt.

Protokatechusäure konnte trotz ihrer empfindlichen Reactionen nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, ebensowenig Paraoxybenzoësäure. Bei einer Verarbeitung fanden wir dagegen geringe Mengen von Oxybenzoësäure, offenbar aus einer Monosulfosäure entstanden. Bei den meisten Bereitungen fehlte sie. Wahrscheinlich war in dem einen Falle die Dauer der Einwirkung von Schwefelsäure und Phosphorsäure auf Benzoësäure etwas zu kurz gewesen.

Die Gesammtmenge dieser letzten Krystallisation betrug bei der Verarbeitung von 250 Grm. Benzoësäure, welche nahezu ebenso viel rohe Dioxybenzoësäure lieferten, kaum 2 Grm. Davon war der bei weitem grösste Theil noch Dioxybenzoësäure. Die ganze Reaction muss daher als eine ausnehmend glatt verlaufende bezeichnet werden.

Wenn wir grössere Mengen der neuen Säure behufs Fortsetzung ihrer Untersuchung werden dargestellt haben, wird es vielleicht auch gelingen, über die Natur der beobachteten Nebenproducte Aufklärung zu erhalten.
